

PREPARATION OF NAPHTHA

Publication number: JP5214350

Publication date: 1993-08-24

Inventor: KARORASU MARIA UAN BAREGOI; YAKOBASU
TEODORASU DAAMEN; JIYANNPIEERU GIRUSON;
AAN HENDERIKU KURAJINGA; ARENDO HOEKU

Applicant: SHELL INT RESEARCH

Classification:





- International: *B01J23/42; B01J23/40; C07B61/00; C10G35/06;
C10G47/14; C10G47/18; C10G50/00; C10G69/02;
B01J23/42; B01J23/40; C07B61/00; C10G35/00;
C10G47/00; C10G50/00; C10G69/00; (IPC1-7):
B01J23/42; C07B61/00; C10G35/06; C10G47/14;
C10G47/18*

- European: B01J23/40; C10G47/14; C10G69/02

Application number: JP19920266822 19920910

Priority number(s): GB19910019504 19910912

Also published as:

 EP0532118 (A1)
 EP0532118 (B1)
 CA2077935 (C)
 AU653857B (B2)

Report a data error here

Abstract not available for JP5214350

Abstract of corresponding document: **EP0532118**

Naphtha is prepared from a hydrocarbon feed obtained by a Fischer-Tropsch synthesis and comprising a fraction having a boiling point above the boiling point range of the naphtha, by a process which comprises contacting the said hydrocarbon feed at elevated temperature and pressure in the presence of hydrogen with a catalyst comprising platinum supported on a silica-alumina carrier prepared from an amorphous silica-alumina starting material having a pore volume of below 1.0 ml/g.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特開平5-214350

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 47/18		2115-4H		
B 0 1 J 23/42	M	8017-4G		
C 1 0 G 35/06		6958-4H		
47/14		2115-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数17(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-266822	(71)出願人	390023685 シェル・インターナショナル・リサーチ・マツチ・ヤツビ・ペー・ウィ SHELL INTERNATIONAL E RESEARCH MAATSCHA PPIJ BESLOTEN VENNO OTSHAP オランダ国 2596 エイチ・アール、ハー グ、カレル・ウアン・ピラントラーン 30
(22)出願日	平成4年(1992)9月10日	(72)発明者	カロラス・マリア・ウアン・バレゴイ オランダ国 1081 シー・エム アムステ ルダム、バトホイスウエヒ 3
(31)優先権主張番号	9 1 1 9 5 0 4 . 0	(74)代理人	弁理士 川原田 一徳 最終頁に続く
(32)優先日	1991年9月12日		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

(54)【発明の名称】 ナフサの製造方法

(57)【要約】

【構成】 フィッシャー・トロプシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素装入原料を、1. 0よりも小さい細孔容積を有する非晶質のシリカアルミナ出発材料から製造されたシリカアルミナ担体上に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇温昇圧下で接触させることを特徴とする方法によって、前記炭化水素装入原料からナフサが製造される。

【効果】 フィッシャー・トロプシュ合成の高沸点生成物から高い濃収率、したがって高い収率でナフサを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィッシャー・トロプシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素装入原料からナフサを製造する方法において、前記炭化水素装入原料を、1.0よりも小さい細孔容積を有する非晶質のシリカ-アルミナ出発材料から製造されたシリカ-アルミナ担体上に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇温昇圧下で接触させることを特徴とする前記製造方法。

【請求項2】 非晶質シリカ-アルミナの細孔容積が0.5 ml/gよりも大きいこと、好ましくは0.5ないし0.9 ml/g、より好ましくは0.65ないし0.85 ml/gの範囲にあることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 非晶質シリカ-アルミナが5ないし30重量%、好ましくは10ないし20重量%、より好ましくは12ないし15重量%の範囲の量でアルミナを含むことを特徴とする請求項1または2のいずれかの方法。

【請求項4】 担体が結晶剤、好ましくはシリカ、アルミナ、粘土、チタニア、マグネシア、ジルコニアおよびそれらの混合物から選ばれる結晶剤、より好ましくはアルミナを含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの方法。

【請求項5】 結晶剤が担体全体の重量を基にして、5ないし50重量%、好ましくは15ないし30重量%の範囲の量で存在することを特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 触媒が担体全体の重量を基にして、0.05ないし5.0重量%、好ましくは0.1ないし2.0重量%、より好ましくは0.2ないし1.0重量%の範囲の量で白金を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかの方法。

【請求項7】 白金が含浸法、より好ましくは細孔容積含浸法によって担体上に沈着されたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかの方法。

【請求項8】 含浸が、酸性条件の下に液体の存在下で担体を白金塩と接触させることからなる方法によって遂行されたことを特徴とする請求項7の方法。

【請求項9】 4.0以下、好ましくは3.0以下のpHで担体を白金塩と接触させることを特徴とする請求項8の方法。

【請求項10】 モノカルボン酸、ジカルボン酸、塩酸、硫酸および硝酸から選ばれる酸、好ましくは硝酸の存在下で担体を白金塩と接触させたことを特徴とする請求項8または9のいずれかの方法。

【請求項11】 白金塩が酸白金塩、好ましくはヘキサクロロ白金酸、テトラシアノ白金酸、ヘキサヒドロキソ白金酸、白金モノヒドロキソ塩素酸および白金(III)硫酸から選ばれる酸白金塩、より好ましくはクロロ白金酸であることを特徴とする請求項8ないし10のいずれかの方法。

【請求項12】 炭化水素装入原料を175ないし400℃、好ましくは250ないし375℃の範囲の温度で触媒と接触させることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかの方法。

【請求項13】 炭化水素装入原料を10ないし250バール、好ましくは25ないし150バールの範囲の圧力で触媒と接触させることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかの方法。

【請求項14】 水素分圧が10ないし250バール、好ましくは25ないし150バールの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし13のいずれかの方法。

【請求項15】 炭化水素装入原料を0.1ないし5 kg/gリットル/h r、好ましくは0.25ないし2 kg/gリットル/h rの範囲の空間速度で供給することを特徴とする請求項1ないし14のいずれかの方法。

【請求項16】 炭化水素装入原料が、周期律表の第VI族元素から選ばれた金属、好ましくは鉄族元素から選ばれた金属、より好ましくはコバルトを含む触媒を使用するフィッシャー・トロプシュ合成の生成物であることを特徴とする請求項1ないし15のいずれかの方法。

【請求項17】 炭化水素装入原料が、周期律表の第IV族元素、好ましくはジルコニウムまたはチタン、殊にジルコニウムを促進剤として含む触媒を使用するフィッシャー・トロプシュ合成の生成物であることを特徴とする請求項1ないし16のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなり、そしてフィッシャー・トロプシュ合成の生成物である炭化水素装入原料から、ナフサを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一酸化炭素と水素からなる気体混合物を昇温昇圧下で適当な触媒と接触させることによって、この混合物から炭化水素を製造する方法は周知の方法であって、当該技術においてはフィッシャー・トロプシュ法と呼ばれている。最近、フィッシャー・トロプシュ法によって一酸化炭素と水素との混合物から高沸点範囲の炭化水素を製造する第一の段階と、このように製造された炭化水素に、所望の中間留分を生成する水素転化方法を施す第二の段階との2つの段階からなる、中間留分燃料の製造方法に多くの注目が払われている。しかしながら、中間留分燃料の他に、ナフサはフィッシャー・トロプシュ合成の炭化水素生成物の水素転化によって得られる貴重な生成物を意味している。

【0003】 本発明の目的のために、ここで用いられている“ナフサ”という用語は原油の通例の常圧蒸留中に得られるナフサ留分の沸点または沸点範囲に実質的に相当する沸点または沸点範囲を有する炭化水素または炭化

水素混合物を意味するものと解されるべきである。したがって、ナフサは原油の通常の常圧蒸留中に得られる灯油留分および軽油留分の沸点または沸点範囲に実質的に相当する沸点または沸点範囲を有する炭化水素または炭化水素混合物を意味するものとして使用される用語で表される中間留分とは区別されなければならない。典型的な蒸留においては次の留分、すなわち30ないし220℃の範囲で沸騰する1種または2種以上のナフサ(時々ガソリンと呼ばれる)留分、140ないし300℃の範囲で沸騰する1種または2種以上の灯油留分および180ないし370℃の範囲で沸騰する1種または2種以上の軽油留分が原油から連続的に回収される。

【0004】英国特許公開公報第2077289号(GB-A-2077289)および欧州特許公開公報第0127220号および第0147873号(EP-A-0127220およびEP-A-0147873)にはそれぞれ、一酸化炭素と水素との混合物を第一段階でフィッシャー・トロプシュ法により高沸点範囲の炭化水素に転化し、ついでこの炭化水素に接触水素転化を施すという方法が開示されている。上記の各文獻において、水素転化段階の所望の生成物は中間留分である。上記特許公開の明細書にはプロセスの水素転化段階に使用できる一連の触媒組成物が開示されていて、それぞれの場合適当な担体上に第VIII族金属を触媒活性成分として含む触媒が選択されている。白金を含む触媒が特に好ましいものとして選択される。好適な担体はGB-A-2077289号の元素の周期律表の第II族、第III族およびIV族中の元素の非晶質酸化物、例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニアばかりでなく、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシアおよびシリカ・ジルコニアを包含するそれらの混合物、並びにモルデナイトおよびホウジャサイトのようなゼオライト材料であると記載されている。アルミナおよびシリカ・アルミナは好ましい担体材料であると言われている。

【0005】GB-A-2077289、EP-A-0127220およびEP-A-0147873のすべての明細書は、1.4、6重量%のアルミナと85、4重量%のシリカからなる担体100重量部に付き0.82重量部の白金を含む白金/シリカ・アルミナ触媒を、中間留分製造の水素転化段階で使用することを殊に例示している。フィッシャー・トロプシュ合成の高沸点範囲生成物から高収率でナフサを製造することを望む方法においては、ナフサへの高い選択性と組み合わせられた高水準の固有水素転化活性を発揮する水素転化触媒が必要である。様々な炭化水素製品の水素転化に適用するための白金/シリカ・アルミナ触媒およびその製造方法は当該技術において公知である。

【0006】例えば、英国特許第1451617号明細書(GB1451617)には、芳香族含有量の少ない炭化水素混合物を、13ないし15重量%のアルミナを

含有し、そしてその残りがシリカである担体上に第VIII族から選ばれる1種または2種以上の貴金属を含む触媒と昇昇昇下で接触させる、効果のある油の製造方法が開示されている。GB1451617に殊に例示されている触媒はシリカ・アルミナ担体上に支持された触媒活性金属としてニッケル、モリブデン、タングステンおよび/または白金を含んでいる。特定の白金基触媒は110ないし518m²/gにわたる表面積と0.34ないし0.87m³/gに及ぶ細孔容積を有するシリカ・アルミナ担体に支持された白金を含んでいる。

【0007】

【課題を解決するための手段】GB1451617に記載され、そして例示された白金/シリカ・アルミナ触媒はフィッシャー・トロプシュ合成によって製造された高沸点範囲の炭化水素からナフサを製造する場合に活性であることが、ここに発見された。しかしながら、最も驚くべきことには、1.0ml/gよりも小さい細孔容積を有する非晶質の出発材料から製造されたシリカ・アルミナ担体を含む触媒はそれよりも大きい細孔容積を有する出発材料から製造された担体を含む触媒よりもナフサへのかなり高い選択性を示すことがわかった。したがって、本発明はフィッシャー・トロプシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素原料からナフサを製造する方法において、前記炭化水素原料を、1.0よりも小さい細孔容積を有する非晶質のシリカ・アルミナ出発材料から製造されたシリカ・アルミナ担体に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇昇昇下で接触させることを特徴とする前記製造方法を提供するものである。

【0008】本発明方法において使用される触媒のための担体は非晶質のシリカ・アルミナ出発材料から製造される。「非晶質」という用語は、或程度の不十分な秩序が存在しているものだが、担体材料中にX線回折によって定義される結晶構造が欠けていることを示している。別法として、GB1451617に記載されているように、シリカ・アルミナはアルミナまたはシリカ・ヒドロゲルを沈殿させてから乾燥させ、そしてその結果生じた材料を焼結することによって製造できる。触媒はいずれかの適当なシリカ・アルミナを含むことができる。シリカ・アルミナは好ましくは5ないし30重量%、より好ましくは10ないし20重量%、殊に12ないし15重量%の範囲の量でアルミナを含有する。担体の製造において使用される非晶質のシリカ・アルミナ出発材料の細孔容積は1.0ml/g未満である。本明細書のためには、本発明方法において使用される触媒について示されたすべての細孔容積は、別に明記されていなければ、屢々初期湿度法(initial wetness method)と呼ばれる、材料の細孔中への水の吸込みを伴う方法によって測定される細孔容積を意味して

おり、そして一般に細孔容積 (H_2O) と示される。

【0009】触媒材料または触媒担持材料の細孔容積 (H_2O) の典型的な測定手順は、約 500°C の温度で材料を乾燥させ、乾燥した材料の重量を測定し、この材料を約 15 分間の間水中に浸漬し、材料から水を除去し、遠心分離によって材料の表面上の水を除去し、そしてその結果得られた材料の重量を測定することからなる。この材料の細孔容積は乾燥した材料の重量と、上記の結果得られた材料の重量との差に基づいて測定される。非晶質シリカ-アルミナの細孔容積は好ましくは 0.5 ml/g よりも大きく、より好ましくは 0.5 ないし 0.9 ml/g 、殊に 0.65 ないし 0.85 ml/g の範囲にある。シリカ-アルミナに加えて、担体はまた 1 種または 2 種以上の結合剤材料を含んでもよい。好適な結合剤材料は無機酸化物を包含している。非晶質および結晶質の両方の結合剤を適用することができる。結合剤材料の例はシリカ、アルミナ、粘土、マグネシア、チタニアおよびこれらの混合物を包含している。シリカおよびアルミナが好ましい結合剤であって、とりわけアルミナが好ましい。結合剤は、触媒中に組み入れられる場合、担体の重量全体を基にして好ましくは 5 ないし 50 重量%、より好ましくは 15 ないし 30 重量% の量で存在する。担体は当該技術に精通した者に知られている方法により非晶質のシリカ-アルミナから製造することができる。担体の好ましい製造方法は非晶質のシリカ-アルミナと適当な液体との混合物を磨砕混合し、この混合物を押出成形し、そしてその結果生じた押出物を乾燥することからなる。

【0010】押出成形されるべき混合物は好ましくは 20 ないし 60 重量% の範囲の固形分を持つべきである。混合物中に含有させるための液体は当該技術で知られている適当な液体のいずれであってもよい。好適な液体の例は水、メタノール、エタノールおよびプロパノールのようなアルコール；アセトンのようなケトン；プロパノールのようなアルデヒド、およびトルエンのような芳香族液体を包含している。最も好都合で、好ましい液体は水である。丈夫な押出物を得るためには、混合物は好ましくはしゃく解剤を含んでいる。好適なしゃく解剤は酸化合物、例えば、弗化水素、臭化水素および塩化水素の水溶液、硝酸、亜硝酸および過塩素酸のような無機酸である。好ましくは、しゃく解剤は有機酸、例えばモノカルボン酸またはジカルボン酸である。好ましい有機酸は酢酸、プロピオン酸およびブタン酸を包含している。酢酸が最も好ましいしゃく解剤である。

【0011】混合物中に含有されるしゃく解剤の量は担体材料中に存在するアルミナを完全に解凝固するのに十分でなければならず、そしてこの量は混合物の pH によって容易に決めることができる。磨砕混合中、混合物の pH は好ましくは 1 ないし 6 、より好ましくは 4 ないし 6 の範囲にあるべきである。混合物の流れ特性を改善す

るためには、押出の前に 1 種または 2 種以上の流れ改良剤 (flow improving agent) および/または押出助剤を混合物中に含有させるのが好ましい。混合物中に含有させるのに適した添加剤は脂肪アミン、第四アンモニウム化合物、脂肪族モノカルボン酸、エトキシ化アルキルアミン、ポリビニルピリジン、およびスルホホソニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物およびオードニウム化合物、アルキル化芳香族化合物、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族化合物、アルコールサルフェート、エーテルアルコールサルフェート、硫酸化した油脂、磷酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリアクリルアミド、ポリオールおよびアセチレン系グリコールを包含している。好ましい薬剤はナルコ (Nalco) およびスーパーフロク (Superfloc) の商標の下に市販されている。

【0012】流れ改良剤/押出助剤は混合物全体の重量を基にして、混合物中に全体で好ましくは 1 ないし 20 重量%、より好ましくは 2 ないし 10 重量% の範囲の量で存在している。原則として、混合物の成分はどのような順序で混ぜ合わせて、その混合物を磨砕混合してもよい。好ましくは、非晶質シリカ-アルミナおよび結合剤が存在する場合には、それらを混ぜ合わせて、その混合物を磨砕混合する。その後、液体および/も存在させるならば、しゃく解剤を加え、その結果生じた混合物をさらに磨砕混合する。最後に、含有させるべき流れ改良剤/押出助剤を加え、その結果生じた混合物を最後の期間磨砕混合する。

【0013】典型的には、混合物は 10 ないし 120 分間、好ましくは 15 ないし 90 分間磨砕混合する。磨砕混合プロセス中、エネルギーは磨砕混合装置によって混合物中に投入される。混合物中に投入されるエネルギーの割合は 0.05 ないし 50 Wh/min/kg 、好ましくは 0.5 ないし 10 Wh/min/kg である。磨砕混合プロセスは広範囲の温度にわたって、好ましくは 15 ないし 50°C の温度にわたって遂行することができる。磨砕混合プロセス中に混合物に投入されるエネルギーの結果、混合物の温度はその磨砕混合中に上昇する。磨砕混合プロセスは好都合には周囲圧力において遂行される。市販の好適などの磨砕混合装置も使用できる。ひとたび磨砕混合プロセスが完了すると、その結果生成した混合物はその後押出される。押出成形は慣例の市販の押出機を用いて行うことができる。特に、適当なダイブレードのオリフィスを通して混合物を強制的に押出して所望の形状の押出物を生成させるためにスクリュ型の押出機械を使用することができる。押出の際に形成されるストランドは切断して所望の長さにすることができる。

【0014】押出物は当該技術において知られているい

ずれかの適当な形状、例えば円柱状、中空円筒状、マルチローブ状（多葉状、multilobed）または振れたマルチローブ状（twisted multilobed）を有することができる。本発明の触媒粒子にとって最も好都合な形は円柱形である。典型的には、押出物は、0.5ないし5mm、好ましくは1ないし3mmの公称（ミナル）直径を有する。押出後、押出物は乾燥される。乾燥は昇温下で、好ましくは800℃までの温度、より好ましくは300℃までの温度で遂行することができる。乾燥時間は典型的には5時間まで、好ましくは30分ないし3時間である。好ましくは、押出物は乾燥後焼される。カ焼は昇温下、好ましくは1000℃までの温度、より好ましくは200℃ないし1000℃で、最も好ましくは300℃ないし800℃において遂行される。押出物のカ焼は典型的には5時間までの時間、好ましくは30分ないし4時間遂行される。

【0015】本発明方法において使用される触媒は触媒活性成分として白金を含んでいる。白金は触媒中の担体材料の全重量を基にして好ましくは0.05ないし5.0重量%、より好ましくは0.1ないし2.0重量%、殊に0.2ないし1.0重量%の範囲の量で存在する。白金は当該技術で知られている方法のいずれかによって、例えばイオン交換、競合的なイオン交換、共層錯混合（comulling）および含浸によって担体上に沈着させることができる。好ましい触媒は液体の存在下で担体を白金塩と接触させる含浸法によって白金が担体上に沈着された触媒である。本発明方法において使用するための殊に好ましい触媒はシリカ-アルミナ担体の含浸が酸性条件下で遂行される触媒である。好ましくはこの酸性条件はpHが4.0以下、より好ましくは3.0以下となるような条件である。最も好都合には、担体材料の含浸において、白金塩および液体はその塩が液体に溶解して担体が白金塩溶液と接触するように、選ばれる。含浸に使用するのに適した液体は有機液体、例えばアルコールおよびエーテル、並びに無機液体、例えば水の両者である。水は最も好都合であって、殊に好ましい液体である。いずれの好適な白金塩も含浸手順において使用することができ、選択された液体に溶解する塩が好ましく選択される。好適な塩は有機および無機の両方の塩を包含している。好適な塩の例は二氯化白金、三氯化白金、三氯化白金、ジクロロカルボニル二氯化白金（platinum dichlorocarbonyl-dichloride）、四弗化白金および硫酸白金である。

【0016】好ましい触媒は酸性白金塩の溶液、白金の供給源と必要な酸性条件を生ずるための供給源の両者を提供する白金塩を用いる含浸によって製造される触媒である。このような機能に好ましい酸塩はヘキサクロロ白金酸、テトラシアノ白金酸、ヘキサヒドロキシ白金酸、白金モノヒドロキシ塩素酸（platinum mon

ohydroxychloric acid）および白金（III）硫酸（platinum（III）sulphuric acid）である。ヘキサクロロ白金酸が殊に好ましい酸白金塩である。

【0017】担体の含浸において酸白金塩が使用されない場合、この含浸は付加的な酸の存在下で遂行される。より好ましくは、担体の含浸中に酸白金塩と付加的な酸の両方が存在する。含浸中に使用するのに適した酸は有機酸および無機酸の両方、例えばモノ-およびジカルボン酸、塩酸、硫酸および硝酸を包含している。硝酸が特に好ましい酸である。とりわけ好ましい触媒はヘキサクロロ白金酸と硝酸との組合せを用いて担体を含浸することによって製造される触媒である。酸白金塩および付加的な酸の両方の存在下で含浸することによって触媒を製造する場合、付加的な酸は好ましくは酸白金塩の量より過剰の量で存在し、そして付加的な酸対酸白金塩のモル比は好ましくは2ないし3.0、より好ましくは5ないし25の範囲にある。本発明方法において使用される触媒を製造するための好ましい含浸方法は担体材料の細粒を実質的に100%の範囲に十分な量で存在する白金塩溶液を担体と接触させる細孔容積含浸法である。含浸を遂行するのに便利な方法は必要量の溶液を担体に付けけることによる方法である。

【0018】含浸後、それで生じた触媒は好ましくは乾燥され、そしてその後、好ましくはカ焼される。乾燥およびカ焼の条件は前述の通りである。本発明方法においては、ナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有し、そしてフィッシャー・トロプシュ合成法によって製造された留分を少なくとも含む炭化水素を水素の存在下に昇温昇圧下において、前述のような触媒と接触させる。このプロセス中に起こる主要な反応は炭化水素中の重質成分が水素分解されて所望のナフサを生成する反応である。さらに、炭化水素の若干の水素溶解性も起こり得る。典型的には、ナフサを生成させるのに必要な温度は175ないし400℃、好ましくは250ないし375℃の範囲にある。典型的な水素分圧は1.0ないし2.50バールの範囲にあり、そして好ましくは2.5ないし15.0バールの範囲にある。炭化水素供給原料は0.1ないし5kg/リットル/h、好ましくは0.2ないし2kg/リットル/hの範囲の空間速度で供給することができる。水素は1.0ないし1000N/リットル/h、好ましくは500ないし5000N/リットル/hのガス時空間速度で供給することができる。水素対炭化水素炭化原料の比は1.0ないし5000N/kg、そして好ましくは250ないし2500N/kgに変化することができる。

【0019】本発明方法のための炭化水素炭化原料は、一酸化炭素と水素からなる混合物を昇温昇圧下でフィッシャー・トロプシュ触媒と接触させるフィッシャー・トロプシュ合成によって製造される。フィッシャー・トロ

ブシュ合成において使用される触媒は当該技術において周知である、このような合成において活性である触媒のいずれであってもよい。典型的には、触媒は触媒活性成分として、元素の周期律表の第VII B族および第VIII族から選ばれる1種または2種以上の金属を含んでいる。第VIII族から選ばれる元素を含む触媒が好ましく選択される。特に、鉄族元素、すなわち鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる1種または2種以上の金属を含む触媒が殊に好ましい。触媒活性成分としてコバルトを含む触媒が殊に適している。

【0020】触媒として活性な成分は1種または2種以上の促進剤または共触媒と共にフィッシャー・トロプシュ触媒中に存在することができる。この促進剤は金属または金属酸化物のいずれかの形で存在することができる。好適な金属酸化物促進剤は周期律表の第IIA族、第III B族、第IVB族、第VB族または第VIB族、ランタニドおよび/またはアクチニドから選ばれる金属の酸化物を包含している。好ましくは、触媒は周期律表の第IV B族の元素の供給源、特にチタンまたはジルコニウムを含んでいる。ジルコニウムを含む触媒がとりわけ好ましい。金属酸化物促進剤の代りに、またはそれに加えて、触媒は周期律表の第VII B族および/または第VIII族から選ばれる金属促進剤を含むことができる。好ましい金属促進剤は白金およびパラジウムを包含している。最も好適なフィッシャー・トロプシュ触媒は触媒活性成分としてコバルトを、そして促進剤としてジルコニウムを含んでいる。

【0021】フィッシャー・トロプシュ合成において使用される触媒は典型的にはまた、触媒活性成分および促進剤が存在するならばそれらが担持されている耐火性酸化物担体も含んでいる。この担体は好適な耐火性酸化物のいずれか、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアまたはそれらの混合物を含んでもよい。シリカおよび/またはアルミナは好ましい担体材料である。フィッシャー・トロプシュ触媒は典型的には担体材料100重量部当たり1ないし100重量部、好ましくは10ないし50重量部の範囲で触媒活性成分を含んでいる。促進剤は、それが存在する場合に、担体100重量部当たり1ないし60重量部、好ましくは2ないし40重量部の量で存在する。本発明方法のための炭化水素装入原料のフィッシャー・トロプシュ合成において使用される触媒は当該技術において周知の方法によって製造できる。

【0022】フィッシャー・トロプシュ合成中、一酸化炭素と水素との混合物は昇温昇圧下においてフィッシャー・トロプシュ触媒と接触する。典型的には、反応は125ないし350℃、好ましくは175ないし250℃の範囲の温度で遂行される。反応圧力は典型的には5ないし100バール、好ましくは12ないし50バールの範囲にある。装入原料混合物の水素/一酸化炭素比は典

型的には1.5よりも大きく、好ましくは1.75ないし2.25である。未炭化の水素と一酸化炭素とは反応生成物から分離させて、反応器入口に再循環させることができる。このような配置において、触媒と接触する混合物の水素/一酸化炭素比は装入原料混合物のそれよりもかなり小さくすることができ、例えば0.9ないし1.3の範囲、好ましくは約1.1となり得る。本発明方法の好ましい実施態様において、炭化水素供給原料はコバルト含有触媒が使用されたフィッシャー・トロプシュ合成の生成物である。かなりの量のパラフィン系炭化水素を含む炭化水素生成物を製造する場合のフィッシャー・トロプシュ合成においてコバルトが活性であることは当該技術において周知である。本発明方法はこのようなパラフィン系装入原料からナフサを製造する場合特に有利であることがわかった。

【0023】本発明方法に供給される炭化水素装入原料はナフサ留分の沸点範囲よりも高い沸点の留分を少なくとも含んでいる。所望ならば、フィッシャー・トロプシュ合成の生成物は例えば慣用の蒸留技術によって留分に分割することができ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有するそれらの留分は本発明方法に供給される炭化水素装入原料として使用される。この場合、実質的にすべての炭化水素供給原料はナフサの沸点よりも高い沸点を有する。その代りに、炭化水素装入原料は製造されるナフサの沸点範囲の上方の沸点よりも高い沸点の留分および低い沸点の留分の両方を含んでもよい。本発明はさらに以下の実施例によって説明する。

【0024】

【実施例】

実施例1

触媒の製造

以下の手順を用いて触媒を製造した。

非晶質シリカ-アルミナ (グレース ダビソン (Grace Davison) から入手、細孔容積 (H_2O) 0.77 ml/g、アルミナ13重量% (乾燥基準) ; 1834.9g) およびアルミナ (クリテリオン キャタリスト社 (Criterion Catalyst Co.) から入手 ; 554.8g) からなる混合物を磨砕混合機械の中に入れて、10分間磨砕混合した。酢酸 (10重量%水溶液 ; 200.0g) および水 (2190.3g) を加え、その結果生成した混合物をさらに10分間磨砕混合した。その後、ポリアクリルアミド (スーパーブロック (Superfloc) A1839、2重量%水溶液 ; 40.0g) を加えてからさらに10分間磨砕混合を続けた。最後に、高分子電解質 (ナルコ (Nalco)、4重量%水溶液 ; 80.0g) を加え、そしてその混合物を最後の5分間磨砕混合した。生成した混合物を、2.25" ボンネット (Bonnet) 押出機を用いて円筒状ダイブレードを通して押出し、直径1.7mmの円柱状押出物を形成させた。生じ

た押出物を120℃の温度において2時間乾燥させてから、600℃の温度で2時間焼した。

【0025】ヘキサクロ白金酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 2.45$ 重量%) および1よりも小さいpHを有する硝酸 (7.66 重量%) を含む水溶液を調製した。この水溶液を用いて、細孔含浸法 (Pore Impregnation technique) を経て円柱状担体粒子を含浸させて、最終的に0.8 重量%の白金を担体に詰め込んだ。ついで、このように含浸された担体粒子を500℃の温度で1時間力焼して、最終的な触媒を生成させた。その結果生成した触媒は392 m²/gの表面積および、水銀ポロシメーターで測定される0.59 ml/gの細孔容積を有していた。

実施例2

a) フィッシャー・トロプシュ合成

以下の方法により、フィッシャー・トロプシュ合成を用いてワックスを製造した。

【0026】コバルト (18.3 重量%、酸化コバルトとして存在)、ジルコニウム (8.5 重量%、酸化ジルコニウムとして存在) およびシリカからなる触媒を固定床反応器の中に充填した。触媒を1.1の水素対一酸化炭素モル比を有する一酸化炭素と水素との混合物と接触させ、36バールの圧力および210ないし225℃の温度において1120ないし1130 Nl/リットル/hのガス時間速度で装入した。重質のワックスが製造され、それから370+℃の沸点範囲を有する留分が分離された。

b) ナフサの製造

上記(a)のフィッシャー・トロプシュ合成法において製造された重質ワックス370+℃留分の水素転化によってナフサを製造する実験において上記の実施例1で製造された触媒を使用した。使用された実験手順は次の通りであった。触媒の試料を固定床反応器の中に充填した。1000 Nl/リットル/hの水素ガス時空間速度、1.25 kg/リットル/hのワックス時重量空間速度および30バールの圧力において触媒を重質ワックスの370+℃留分および水素と接触させた。各実験における反応器の運転温度を320ないし340℃の範囲内で変えて、炭化水素装入原料の総合的な転化率を変化させた。ナフサ生成物の代表として、220℃よりも低い沸点範囲を有する反応器流出物の留分を分離させた。これらの実験における触媒に関する性能データを下記の表1に示す。

【0027】

【表1】

実験	ナフサの製造	
	転化率 ¹ (重量%)	選択率 ² (重量%)
1	51	59
2	60	60
3	91	65

1 370+℃炭化水素装入原料の転化率
2 転化された装入原料の220℃よりも低い沸点の炭化水素への選択率

フロントページの続き

(72)発明者 ヤコバス・テオドラス・ダーメン
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3
(72)発明者 ジヤーン・ビエール・ギルソン
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アアン・ヘンデリク・クラジジ
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3
(72)発明者 アレンド・ホエク
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3